

## 明細書

## ライナーレスインクジェット記録用粘着ラベル

## 技術分野

本発明は、剥離紙が不要なライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルに関するものである。

本出願は日本国特許出願2003年第369033号を基礎としており、その内容を本明細書に組み込む。

## 背景技術

近年、パーソナルコンピューターやデジタルカメラの普及が大幅に進んだことから、フルカラー印画可能な記録紙を基材に使用した粘着ラベルが広く使用されている。

とりわけ、簡便に印画でき小ロット記録での融通性が大きいことを理由にインクジェット記録用紙を使用したインクジェット記録用粘着ラベルの使用が増加している。

このインクジェット記録方式はプリンターのヘッドノズルと記録面が接触していないため、凹凸のある形状や湾曲している形状の被着体に貼付した後のラベルにも記録できるメリットがある。

一般にインクジェット記録用粘着ラベルは、上質紙やインクジェット記録層を支持体上に設けたインクジェット記録用紙を基材とし、その裏面に粘着剤層、次に剥離紙が設けられて構成されている。

インクジェット記録用粘着ラベルに限らず剥離紙を有する全ての粘着ラベルに共通することであるが、ラベルを被着体に貼り付けた後には大量の剥離紙がごみとして排出されるという環境上の課題を有している。

剥離紙の多くは通常の新紙回収設備で再生パルプ化処理を行うことができないため、焼却処分や埋め立て処分されているのが現状である。さらに、使用に際しては剥離紙の分だけ紙厚が増加するため、ラベルプリンター内に内蔵できる粘着

ラベルの巻き長さに制限を生じ、プリンターを大型化するか、または頻繁に粘着ラベルロールを取り替えなければならないという問題もある。

上記剥離紙を有することに起因する課題を解決するため、感熱記録用粘着ラベルにおいては、感熱記録紙の感熱記録層表面に剥離剤層を設けることにより、剥離紙を不要にすることが提案されている（例えば、特公平4-15110号公報参照）。

また、本出願人は、先に、特定の剥離剤を用いることにより剥離紙を不要とし、かつインクジェット印字適性を有するライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを提案した（特開2001-139900号公報参照）。

特公平4-15110号公報では感熱記録層表面に剥離剤層を設けているが、これをインクジェット記録に適用することは困難である。

一般に剥離剤としては粘着剤層が容易に剥がれるように非極性のメチル基を多く持つポリジメチルシロキサンを基本骨格とした化合物が用いられている。このため、インクジェット記録層表面に通常の剥離剤層を形成してしまうと、インクジェットプリンターで飛ばしたインク液滴をはじいてしまい、記録ができなくなる。

剥離剤を少量塗布することにすればインクジェット記録適性を維持することはできるが、その場合剥離性が極端に低下してしまう。

特開2001-139900号公報記載のインクジェット記録用ラベルは、通常の使用では特に問題はないものの、製造後長時間たつと、若干剥離に要する力が上昇する傾向が見られる。剥離に要する力が上昇すると、プリンター・ラベラー走行不良やインクジェット記録適性の劣化などが生ずるおそれがある。近年、インクジェット記録用ラベルにおいても用途拡大につれて長時間保管した後にも使用するケースが増加しつつある。そこで、経時によっても剥離力の上昇のない、より高性能のライナーレスインクジェット記録用ラベルが求められている。

#### 発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、環境に配慮して剥離紙不要であるにもかかわらずインクジェット記録適性を有し、同時に経時によっても

剥離力の上昇のない粘着・剥離物性に優れたライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを提供することを課題とする。

上記の目的を達成するために、本発明者らは、インクジェット記録適性を損なわず、同時に経時によっても剥離力の上昇のない剥離性能を発揮できる材料として、従来から剥離剤として広く使用されているシリコーン系剥離剤ではなく、長鎖アルキル基含有ポリビニルアルコール、長鎖アルキル基含有アミノアルキド樹脂、長鎖アルキル基含有ポリエチレンイミンから選ばれる少なくとも1種のポリマーを主成分とした剥離剤を適用することに着目した。

さらに研究を重ねた結果、粘着剤層には微球体を含有する粘着剤を用いることとし、この剥離剤と粘着剤の組み合わせにより前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記ライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルに関する。

(1) インクジェット記録用紙を基材とし、基材の表面側に剥離剤層を設け、基材の裏面側に粘着剤層を設けたインクジェット記録用粘着ラベルにおいて、前記剥離剤層を構成する剥離剤は長鎖アルキル基含有ポリビニルアルコール、長鎖アルキル基含有アミノアルキド樹脂、長鎖アルキル基含有ポリエチレンイミンから選ばれる少なくとも1種のポリマーを主成分とし、前記粘着剤層は微球体を含有する微球体含有粘着剤であることを特徴とするライナーレスインクジェット記録用粘着ラベル。

(2) 微球体の固形分が微球体含有粘着剤の20～80質量%であることを特徴とする前記(1)記載のライナーレスインクジェット記録用粘着ラベル。

(3) 請求項1又は2に記載のライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルをその粘着剤層を介して背面の剥離剤層面に接着してロール状の巻回体とし、その巻回体を搬送手段を介して巻戻しつつ搬送して被着体に貼着し、その後、前記剥離剤層面にインクジェットインクを用いて印字することを特徴とする印字貼着方法。

本発明において、基材として用いるインクジェット記録用紙は、用紙の種類が如何あるいは、インクジェット記録層の有無を問わず、一般にインクジェット記録紙として用いられている用紙が適用できる。

例えば、上質紙（酸性紙、中性紙）、中質紙、コート紙、樹脂ラミネート紙等を単独で基材として用いることができる。また、これらを支持体としてその一方の面にマット調、光沢、超光沢などのインクジェット記録層を設けたものを基材として用いることができる。

なお、基材の粘着剤が塗布される面に強度補強のため、基材と粘着剤層との密着性の向上のため、あるいは更に粘着剤が基材中へ浸透して粘着機能が低下するのを防ぐためにバリアー層が設けられていてもよい。バリアー層としては、ポリビニルアルコールや澱粉等の水溶性高分子及び／又は顔料を主成分とする層や、ポリエステル、ポリウレタン、アクリルポリオール、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミン、ポリアクリル酸エステル、変性ポリオレフィン、オキサゾリン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等を主成分とする樹脂を単独または混合して用いることができる。

また、必要に応じて、イソシアネート化合物、エポキシ化合物等の反応性硬化剤を添加して単層または複数層を設けた構造であってもよい。

本発明においては、基材の表面側に設ける剥離剤層を構成する剥離剤は長鎖アルキル基含有ポリビニルアルコール、長鎖アルキル基含有アミノアルキド樹脂、長鎖アルキル基含有ポリエチレンイミンから選ばれる少なくとも１種のポリマーを主成分とした剥離剤層であれば特に制約はなく、中でも長鎖アルキル基含有ポリビニルアルコールを主成分とするものが好ましい。なお、基材の表面側とは、基材がインクジェット記録層を有する場合はインクジェット記録層側をいう。基材がインクジェット記録層を有していないもの場合は、剥離剤層を設けた側を表面とする。

一般に用いられるシリコーン系剥離剤は、剥離性能は高いものの、本来持つ撥水性のためにインクの液滴をはじき、インク吸収性、インク定着性がほとんどない。従って、本発明ではインクジェット適性を損なわない非シリコーン系剥離剤を適用する。

しかし、一般に非シリコーン系剥離剤は剥離性能に乏しいため、粘着剤からの剥離性能を発揮させるためには、非シリコーン系剥離剤を塗工した塗工層表面に非極性基を配列させる必要がある。

長鎖アルキル基含有ポリビニルアルコールは、親水性に富むポリビニルアルコールを主鎖とし、側鎖に剥離性に富む長鎖アルキル基を有する。従って、ポリビニルアルコールに側鎖として長鎖アルキル基を導入することで剥離性能とインクジェット記録適性を両立することができるのである。

所望の特性を得るために、さらに好ましくは長鎖アルキル基含有ポリビニルアルコールの長鎖アルキル基は炭素数10～30のものである。炭素数を10以上とすることで良好な剥離性を示し、30以下とすることでインクジェット記録適性を損なうことがない。

剥離剤層の剥離剤量は、0.1～5.0 g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましく、より好ましくは0.5 g/m<sup>2</sup>～3.0 g/m<sup>2</sup>である。更に好ましくは0.7～1.5 g/m<sup>2</sup>である。剥離剤量を0.1 g/m<sup>2</sup>以上とすることで良好な剥離性を付与することができ、5.0 g/m<sup>2</sup>以下とすることで良好なインクジェット適性を保持でき、インクハジキ、擦れなどの問題を生じない。

特に、塗工量が0.7～1.5 g/m<sup>2</sup>の範囲にコントロールすることにより、剥離剤塗工面に適度なピンホールが形成されるため、剥離性とインク吸収性とのバランスが最も良好なラベルが得られる。また、被着体に貼付してから印字する方法において、様々な大きさ、厚みの被着体があるので、ヘッドノズルから印字面までの距離が数cmと離れたような特殊なプリンターを用いて印字してもインクのハジキやニジミ等が発生し難いラベルが得られる。

基材表面への剥離剤層の形成にあたっては、剥離剤塗液を基材表面に塗工する方法を採用できる。

剥離剤塗液は、溶剤系、エマルジョン系、無溶剤系のいずれでも良く特に限定されないが、エマルジョン系が好ましい。溶剤系剥離剤だと浸透速度が極めて速いため、例えば上質紙に塗工した場合、反対面まで染み込むことにより両面が剥離性を有してしまい、十分な粘着剤基材密着性が得られない場合がある。因みに、エマルジョン系剥離剤塗液を用いる場合、剥離剤のインクジェット記録用紙へ

の浸透、塗工面の均一性、および塗布量コントロールのし易さを考慮して、剥離剤塗液の濃度を1～40%、25℃における粘度を5～500mPas程度とすることが好ましい。

該剥離剤塗液中には、必要に応じて染料、顔料、湿潤剤、消泡剤、抑泡剤、分散剤、帯電防止剤、レベリング剤、潤滑剤、増粘剤、老化防止剤、紫外線吸収剤等の各種助剤を所望の効果を阻害しない範囲で適宜添加することができる。

剥離剤塗液を塗布する方法は特に限定されず、たとえば、スプレー塗布、メイヤーバーコーター、キスロールコーター、リップコーター、ダイレクトロールコーター、オフセットロールコーター、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、エアークナイフコーター等の通常の塗布手段が適宜使用される。塗布量は乾燥質量で上記の量となるよう塗布すればよい。

次にインクジェット記録紙の裏面（剥離剤層と反対面）に設けられる粘着剤層につき述べる。本発明では粘着剤層は微球体含有粘着剤で構成されている。

まずベースとなる粘着剤は特に限定されるものではなく、通常、粘着ラベルに使用される粘着剤であればどのようなものも使用可能である。この粘着剤の中では、必要に応じて種々の性能の粘着剤が容易に入手できること、微球体として後述のアクリル酸エステルを主成分とするエラストマー共重合体からなる微球体を用いた場合に微球体との相溶性が良好なことから、ポリアクリル酸を主成分とするアクリル酸エステル系粘着剤が好ましく用いられる。アクリル酸系粘着剤のタイプとしては強粘タイプでも、汎用タイプでも、再剥離タイプでもよく、特に制約されるものではない。

粘着剤としては、1液タイプでも、2液以上の硬化タイプでもよいが、1液タイプが好ましい。即ち、2液以上の硬化タイプでは粘着剤塗布後硬化するまでは極めて軟らかく流動性に富むため、たとえ剥離剤層を塗布してあってもインクジェット記録紙表面に粘着剤が浸透してしまい、結果として重剥離化、インクジェット記録適性の劣化を起し易いからである。

微球体としては、弾性体からなる弾性微球体であることが好ましい。

このような弾性微球体としてはエラストマーからなるものであればどのようなものも用いることができ、ポリブタジエン系、スチレンブタジエン系、ポリイソプ

レン系エラストマー、アクリル酸エステルを主成分とするエラストマー共重合体を例示でき、必要に応じて架橋物であってもよい。これらの中ではアクリル酸エステルを主成分とするエラストマー共重合体からなる微球体が好ましく用いられる。

アクリル酸エステルを主成分とするエラストマー共重合体は、アクリル酸エステル1種以上と、カルボキシル基を有する単量体又はイオン性単量体との共重合体を挙げることができ、さらにこれらと共重合可能な単量体由来する構成成分を含んでいてもよい。

この微球体はそれ自身に粘着性を有するもの、有さないもの、バインダー成分を配合しているもの、していないものなどいずれのタイプでも使用可能である。

カルボキシル基を有する単量体又はイオン性単量体由来する構成成分の量が所定量以上になると粘着性となり、所定量未満であると非粘着性微球体となる。

アクリル酸エステルとしては、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*i*-オクチルアクリレート、*n*-ノニルアクリレート、*i*-ノニルアクリレート、*n*-デシルアクリレート等を例示できる。カルボキシル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸等を例示できる。

これらと共重合可能な単量体としては、アルキル基の炭素数1~3のアクリル酸アルキルエステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル、ジメチルマレート、ジ*n*-ブチルマレート等のマレイン酸エステル、ジメチルフマレート、ジ*n*-ブチルフマレート等のフマル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和基含有アミド、アミノ基、水酸基、エポキシ基、メルカプト基、ラジカル重合性不飽和結合を有する単量体等を挙げるができる。

このアクリル酸エステルを主成分とするエラストマー共重合体はガラス転移温度が-10℃以下であることが好ましい。

微球体の数平均粒子径は20~50μmに制御することが好ましい。平均粒子

径が20 $\mu\text{m}$ 未満では、粘着剤表面の微球体の突出が少なく、テープ状のインクジェット記録用粘着ラベルを長期間保存した際、微球体が扁平化することで重剥離化し、プリンターでの走行不良、インクジェット記録適性の劣化を起こす。

この対策としてテープ状巻き取りの硬さを柔らかくすることが考えられるが、巻き巣、変形など巻き取りテープの外観不良の原因となり好ましくない。また、微球体の突出を多くするため粘着剤塗工量を下げること考えられるが、粘着剤塗工量を下げると基本的な粘着物性が劣るようになり、これも好ましくない。

一方、平均粒子径が50 $\mu\text{m}$ を超えると基本的な粘着物性が劣るようになり、ラベル浮きなどを起こす。

また、操業面でもギャップクリアランス方式の塗工では大粒子径の微球体がクリアランスに引っ掛かり、ストリークの原因となりやすく低塗工量化が困難である。

ラベル浮きは粘着剤塗工量を上げることで改善傾向にあるが、経時による重剥離化、鏡面ウーズが悪化、プリンターでの走行不良、インクジェット記録適性の劣化など諸問題を引き起こすので好ましくなく、さらにコスト面でも不利である。

粘着剤中に含有される微球体の固形分が微球体含有粘着剤の10～90質量%であることが好ましく、20～80質量%であることがより好ましい。このように微球体を微球体含有粘着剤の10～90質量%とすることによりライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルに安定的な軽巻き戻し力及び粘着物性の基本である曲面適性を両立させることができる。すなわち、微球体量を10質量%以上とすることで、経時による巻き戻し力上昇によるプリンター走行不良、インクジェット記録適性の劣化、最悪の場合の紙切れを引き起こす心配がない。また、90質量%以下とすることで良好な曲面適性を維持することができる。

本発明において、微球体含有粘着剤の量は、乾燥重量で5～50 $\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。

より好ましくは10～30 $\text{g}/\text{m}^2$ である。因みに微球体含有粘着剤の量が5 $\text{g}/\text{m}^2$ 以上とすることでラベルとして使用する際十分な接着性を得ることができる。一方、50 $\text{g}/\text{m}^2$ 以下とすることで微球体突出不足による重剥離化などの

問題が生じるおそれがない。

粘着剤層の形成にあたっては、微球体含有粘着剤を基材裏面に塗布する。塗布に用いる粘着剤は溶剤型、エマルジョン型のいずれでもよいが、溶剤型の場合、溶剤がインクジェット記録用紙へ浸透しやすく、インクジェット記録面を汚染しインクジェット記録適性を劣化させるおそれがあるため、エマルジョン型粘着剤が好ましい。

エマルジョン系であっても、浸透を抑制するために各種塗布装置で塗布する場合は粘度をなるべく高く設定する事が望ましい。因みに、エマルジョン型の場合、塗布量をコントロールするという点より、粘度は100～15,000mPa s (25℃) 程度、固形分濃度は20～80%であることが好ましい。

微球体含有粘着剤を塗布する方法としては、メイヤーバーコーター、キスロールコーター、リップコーター、ダイレクトロールコーター、オフセットロールコーター、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、ロッドコーター、ブレードコーター、コンマダイレクトコーター、コンマリバースコーター、エアーナイフコーター、スリットダイコーター等の各種塗布装置によって行われる。乾燥は塗布を行う上記の装置に組み合わせた従来の方法で行うことができる。

微球体含有粘着剤は、基材密着性及び粘着剤表面での微球体突出を充分にするため、基材であるインクジェット記録用紙裏面に直接塗布することが好ましい。

### 実施例

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部、および%は特に断らない限り「質量部」、「質量%」を示す。

#### 実施例1「剥離剤層の形成」

基材として上質紙(OTP81.4g/m<sup>2</sup>、王子製紙製)を用い、その一方の面に剥離剤として長鎖アルキル基含有ポリビニルアルコール(K-256、中京油脂製、長鎖アルキル基の炭素数:18)を1.0g/m<sup>2</sup>となるようにグラビアコーターを用い、塗布、熱風乾燥して剥離剤層を設け、剥離剤層を有するインクジェット記録用紙とした。

## 「粘着ラベルの製造」

上記で得た剥離剤層を有するインクジェット記録用紙の裏面にアクリルエマルジョン粘着剤（SVP-621TZ、サイデン化学製）とアクリル酸エステルを主成分とするエラストマー共重合体からなる微球体（KPS-2004-3、数平均粒子径21ミクロン、荒川化学工業製）を固形分換算で質量比50/50となるように混合、攪拌した後、乾燥重量で15g/m<sup>2</sup>となるようにリバースロールコーターで塗布、乾燥することで粘着剤層を形成し、ライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

## 実施例2

「剥離剤層の形成」において、剥離剤の塗布量を4.0g/m<sup>2</sup>とした以外は実施例1と同様にしてライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

## 実施例3

「剥離剤層の形成」において、上質紙の代わりに塗工紙系インクジェット記録用紙（NIJ-115-1G、王子製紙製）を用い、インクジェット記録面上に剥離剤層を形成した以外は実施例1と同様にしてライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

## 実施例4

「剥離剤層の形成」において、上質紙の代わりにフォーム用紙（OKHJ64g/m<sup>2</sup>、王子製紙製）を用い、インクジェット記録面上に剥離剤層を形成した以外は実施例1と同様にしてライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

## 実施例5 「剥離剤層の形成」

「剥離剤層の形成」において、剥離剤として同じ塗布量の長鎖アルキル基含有ポリビニルアルコール（ピーロイル406、一方社油脂工業製）を用いた以外は実施例1と同様にして剥離剤層を有するインクジェット記録紙を得た。

## 「粘着ラベルの製造」

上記で得られた剥離剤層を有するインクジェット記録紙裏面に、アクリルエマルジョン粘着剤（L-301、日本カーバイド工業製）とアクリル酸エステルを

主成分とするエラストマー共重合体からなる微球体（B-7772、数平均粒子径45ミクロン、日本カーバイド工業製）を固形分換算で質量比50/50となるように混合、攪拌した後、乾燥重量で15g/m<sup>2</sup>となるようにリバースロールコーターで塗布、乾燥し、粘着剤層を形成し、ライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

#### 実施例6「剥離剤層の形成」

「剥離剤層の形成」において、同じ塗布量の長鎖アルキル基含有ポリビニルアルコール（M-479、中京油脂製、長鎖アルキル基の炭素数：18）を用いた以外は実施例1と同様にして剥離剤層を有するインクジェット記録紙を得た。

#### 「粘着ラベルの製造」

上記で得られた剥離剤層を有するインクジェット記録紙裏面に、アクリルエマルジョン粘着剤（L-301、日本カーバイド工業製）と微球体（B-7772、数平均粒子径45ミクロン、日本カーバイド工業製）を固形分換算で質量比75/25となるように混合、攪拌し、乾燥重量で15g/m<sup>2</sup>となるようにリバースロールコーターで塗布、乾燥し、粘着剤層を形成した以外は実施例1と同様にしてライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

#### 実施例7

「粘着ラベルの製造」において、アクリルエマルジョン粘着剤（L-301、日本カーバイド工業製）と微球体（B-7772、数平均粒子径45ミクロン、日本カーバイド工業製）を固形分換算で質量比25/75となるように混合、攪拌した以外は実施例1と同様にしてライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

#### 実施例8

「粘着ラベルの製造」において、アクリルエマルジョン粘着剤（L-301、日本カーバイド工業製）とアクリル酸エステルを主成分とするエラストマー共重合体からなる微球体（B-7747、数平均粒子径33ミクロン、日本カーバイド工業製）を固形分換算で質量比75/25となるように混合、攪拌した以外は実施例1と同様にしてライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

## 実施例 9

「粘着ラベルの製造」において、アクリルエマルジョン粘着剤（L-301、日本カーバイド工業製）と微球体（B-7772、数平均粒子径45ミクロン、日本カーバイド工業製）を固形分換算で10/90となるように混合、攪拌し、塗布量を乾燥重量で20 g/m<sup>2</sup>とした以外は実施例1と同様にしてライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

## 実施例 10

「粘着ラベルの製造」において、アクリルエマルジョン粘着剤（TS-662L、日本カーバイド工業製）と微球体（B-7772、数平均粒子径45ミクロン、日本カーバイド工業製）を固形分換算で質量比80/20となるように混合、攪拌し、乾燥重量で20 g/m<sup>2</sup>となるようにした以外は実施例1と同様にしてライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

## 実施例 11

「粘着ラベルの製造」において、アクリルエマルジョン粘着剤（SVP-621TZ、サイデン化学製）と微球体（KPS-2004-3、数平均粒子径21ミクロン、荒川化学工業製）を固形分換算で質量比90/10となるように混合、攪拌した以外は実施例1と同様にしてライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

## 比較例 1

「剥離剤層の形成」において、基材として上質紙（OTP64 g/m<sup>2</sup>、王子製紙製）を用い、その一方の面に剥離剤としてシリコーン樹脂（SD7220を100質量部に対し、白金触媒を含むSRX-212を1質量部加えた混合物、東レダウコーニングシリコーン製）を1.5 g/m<sup>2</sup>となるようにグラビアコーターで塗布、熱風乾燥して剥離剤層を設けた以外は実施例1と同様にしてライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

## 比較例 2

「剥離剤層の形成」において、基材として上質紙（OTP81.4 g/m<sup>2</sup>、王子製紙製）を用い、その一方の面に剥離剤としてシリコーン樹脂（X-52-195を100質量部に対し、白金触媒を含むCAT-PM-10Aを5質量部

加えた混合物、信越化学工業製)を $1.0\text{ g/m}^2$ となるようにグラビアコーターを用い、塗布、熱風乾燥して剥離剤層を設けた以外は実施例1と同様にしてライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

#### 比較例 3

「粘着ラベルの製造」において、微球体を用いることなく、粘着剤としてアクリルエマルジョン粘着剤(SVP-621TZ、サイデン化学製)を乾燥重量で $12\text{ g/m}^2$ となるようにリバースロールコーターで塗布、乾燥し、粘着剤層を形成した以外は実施例1と同様にしてライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

#### 比較例 4

「粘着ラベルの製造」において、微球体を用いることなく、粘着剤としてアクリルエマルジョン粘着剤(TS-662L、日本カーバイド工業製)を乾燥重量で $12\text{ g/m}^2$ となるようにリバースロールコーターで塗布、乾燥し、粘着剤層を形成した以外は実施例1と同様にしてライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

#### 比較例 5

「粘着ラベルの製造」において、微球体を用いることなく、粘着剤としてアクリルエマルジョン粘着剤(TS-662L、日本カーバイド工業製)を乾燥重量で $22\text{ g/m}^2$ となるようにリバースロールコーターで塗布、乾燥し、粘着剤層を形成した以外は実施例1と同様にしてライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを製造した。

このようにして得られた16種類のライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルについて下記の評価を行った。その結果を表1に示す。なお、各評価項目の評価方法は下記の通りである。

#### [巻き戻し力]

JIS Z 0237に準じ、ライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルの巻き戻し力を $23\pm 50\%$  RH環境下で7日間処理した後、及び、 $40\pm 50\%$  RH環境下で1ヶ月処理した後に、各々 $5\text{ m/分}$ 、 $20\text{ m/分}$ の剥離速度にて測定し、下記の基準で判断した。

- ◎：剥離力が20 N/m以下であり、ほとんど抵抗なく剥離できる。
- ：剥離力が20 N/mを超え、30 N/m以下であり、良好に剥離できる。
- △：剥離力が30 N/mを超え、50 N/m以下であり、若干抵抗があるが実用上問題ない。
- ×：剥離力が50 N/mを超え、剥離するのにかなりの抵抗がある、または粘着ラベルが破壊する。

[粘着力]

J I S Z 0237に準じ、ライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルの対ポリエチレン及び対上質紙粘着力を23□50%RH環境下で0.3 m/分の剥離速度にて測定した。

[曲面適性]

ライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを(1) 23℃50%RH環境下で7日間処理した後、及び(2) 40℃50%RH環境下で1ヶ月間処理した後に、50 mmφのパイプ(ポリエチレン製)に15 mm巾×20 mmのラベルを巻き付け、23□、50%RH環境下で1日放置後、両端部の浮きの長さを測定し、下記の基準で判断した。

- ◎：両端部の浮きが2 mm以下。
- ：両端部の浮きが4 mm以下。
- △：両端部の浮きが6 mm以下。
- ×：両端部の浮きが6 mmを越える。

[インク吸収性(はじき)]

インクジェットプリンター(PM-670C、セイコーエプソン製)でライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを印字し、印字部におけるインク液滴のはじきの状態を下記の基準で判断した。

- ◎：インク液滴のはじきが全くない。
- ：細線の印字で僅かにはじきがあるが、実用上全く問題ない。
- △：部分的に文字にはじきが見られるが、充分判読でき実用上問題ない。
- ×：インク液滴のはじきが著しく、文字の見栄えが悪い。

[インク乾燥性]

インクジェットプリンター（PM-670C、セイコーエプソン製）でライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを印字し、直後に印字部を指で擦り、乾燥性を下記の基準で判断した。

○：完全に乾燥している。

△：直後は僅かに未乾燥であるが、数秒後には完全に乾燥し、実用上問題ない。

×：ほとんど乾燥していない。

表 1

	20m/min 巻き戻し力(N/m)		5m/min 巻き戻し力(N/m)		粘着力(N/m)	
	23℃、 50%RH	40℃、50% RH、1ヶ月	23℃、 50%RH	40℃、50% RH、1ヶ月	対ポリエ チレン	対上質紙
実施例1	◎(15)	△(38)	◎(19)	△(42)	85	187
実施例2	◎(7)	○(22)	◎(10)	○(29)	83	187
実施例3	◎(17)	○(28)	○(24)	△(34)	72	174
実施例4	◎(15)	△(34)	○(21)	△(39)	90	196
実施例5	◎(12)	○(22)	○(21)	○(28)	82	180
実施例6	◎(12)	△(23)	◎(19)	○(30)	104	232
実施例7	◎(5)	◎(12)	◎(8)	◎(18)	50	122
実施例8	◎(18)	△(44)	○(26)	△(48)	125	266
実施例9	◎(3)	◎(10)	◎(10)	◎(14)	14	20
実施例10	◎(10)	◎(18)	◎(15)	○(22)	72	191
実施例11	○(26)	△(46)	△(31)	△(49)	246	紙破れ
比較例1	◎(2)	◎(6)	◎(1)	◎(2)	85	189
比較例2	◎(8)	○(23)	◎(5)	◎(18)	87	186
比較例3	○(29)	×(56)	△(40)	×(60)	250	紙破れ
比較例4	○(21)	△(40)	△(31)	△(43)	38	155
比較例5	○(26)	×(54)	△(38)	×(56)	140	237

表 1 (続き)

	曲面適性(浮いている長さ:mm)		インク吸収性	インク乾燥性
	23°C、50%RH	40°C、50%RH、1ヶ月		
実施例1	◎(0)	◎(0)	◎	◎
実施例2	◎(0)	◎(0)	○	△
実施例3	◎(1)	◎(1)	◎	◎
実施例4	◎(0)	◎(1)	◎	◎
実施例5	◎(0)	◎(1)	◎	◎
実施例6	◎(0)	◎(0)	◎	◎
実施例7	○(3)	○(3)	◎	◎
実施例8	○(3)	○(3)	◎	◎
実施例9	△(5)	△(5)	◎	◎
実施例10	○(3)	△(5)	◎	◎
実施例11	◎(0)	◎(0)	◎	◎
比較例1	◎(0)	◎(0)	×	×
比較例2	◎(1)	○(3)	×	△
比較例3	◎(0)	◎(1)	◎	○
比較例4	△(5)	×	◎	◎
比較例5	○(3)	△(6)	◎	△

表1から明らかなように、シリコーン樹脂を剥離剤に用いた比較例1、比較例2はインク吸収性、インク乾燥性が共に劣ることがわかる。

比較例3～5は粘着ラベル製造にあたって微粒子を用いることなく粘着剤のみで粘着剤層を形成した例である。比較的粘着力の強い粘着剤を用いた比較例3では、40℃50%RH環境下で1ヶ月処理した後では巻き戻し力が高くなりすぎていることがわかる。比較的粘着力の弱い粘着剤を用いた比較例4では、1ヶ月放置後の曲面適性に問題があることがわかる。これを改善するために粘着剤量を増加した比較例5では1ヶ月放置後の曲面適性に一応改善が見られるものの、40℃50%RH環境下で1ヶ月処理後の巻き戻し力(20m/分)が不良となっていることがわかる。即ち、剥離剤に長鎖アルキル基含有ポリビニルアルコールを用いただけでは、ラベルの粘着性と巻き戻し時の剥離特性の両立が困難であることがわかる。

これに対して、本発明のライナーレス粘着ラベルはいずれも実用上問題のない粘着性と剥離特性を有していることがわかる。なお、表1において、実施例9のライナーレス粘着ラベルは粘着力自体の値は低くなっている。しかし、この粘着ラベルは粘着剤層として粘着剤と微球体の混合物を用いているため、曲面等への貼着にあたって微球体が弾性変形して十分な粘着剤接触面積を稼ぐことができ、曲面適性が実用上問題ないものとなっていると考えられる。

なお、実施例11、比較例3の粘着剤では上質紙に対する粘着力の測定にあたって紙破れが発生しているが、紙破れ自体はラベル使用後ラベルを剥離する際に発生するものであるので、実用上は問題ないものと考えられる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の粘着ラベルは、剥離紙が不要であり、かつ、インクジェット記録適性に適した用途に用いられる。

本発明によれば、剥離紙不要でインクジェット記録適性を有し、同時に経時によっても剥離力の上昇のない粘着・剥離物性に優れたライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルを提供することができる。

## 請求の範囲

1. インクジェット記録用紙を基材とし、基材の表面側に剥離剤層を設け、基材の裏面側に粘着剤層を設けたインクジェット記録用粘着ラベルにおいて、前記剥離剤層を構成する剥離剤は長鎖アルキル基含有ポリビニルアルコール、長鎖アルキル基含有アミノアルキド樹脂、長鎖アルキル基含有ポリエチレンイミンから選ばれる少なくとも1種のポリマーを主成分とし、前記粘着剤層は微球体を含有する微球体含有粘着剤であることを特徴とするライナーレスインクジェット記録用粘着ラベル。
2. 微球体の固形分が微球体含有粘着剤の20～80質量%であることを特徴とする請求項1記載のライナーレスインクジェット記録用粘着ラベル。
3. 請求項1又は2に記載のライナーレスインクジェット記録用粘着ラベルをその粘着剤層を介して背面の剥離剤層面に接着してロール状の巻回体とし、その巻回体を搬送手段を介して巻戻しつつ搬送して被着体に貼着し、その後、前記剥離剤層面にインクジェットインクを用いて印字することを特徴とする印字貼着方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016283

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09J7/02, B41M5/00, B31D1/02, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09J7/02, B41M5/00, B31D1/02, B41J2/01

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-139900 A (Oji Paper Co., Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims (Family: none)	1-3
Y	JP 2001-334758 A (Nitto Denko Corp.), 04 December, 2001 (04.12.01), Claims; Par Nos. [0006], [0015] to [0018] (Family: none)	1-3
Y	JP 2000-281999 A (Nippon Carbide Industries Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims; Par Nos. [0083] to [0093] (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December, 2004 (20.12.04)

Date of mailing of the international search report

11 January, 2005 (11.01.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016283

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-216320 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 15 August, 1995 (15.08.95), Claims; Par Nos. [0022] to [0039] (Family: none)	1-3
Y	JP 11-513712 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 24 November, 1999 (24.11.99), Claims & AU 7262796 A & WO 97013819 A1 & CA 2232830 A	1-3
Y	JP 60-29158 U (Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 27, February, 1985 (27.02.85), Claims; Fig. 3 (Family: none)	1-3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09J7/02, B41M5/00, B31D1/02, B41J2/01

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09J7/02, B41M5/00, B31D1/02, B41J2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-139900 A (王子製紙株式会社) 2001.05.22 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2001-334758 A (日東電工株式会社) 2001.12.04 特許請求の範囲 【0006】 【0015】 - 【0018】 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2000-281999 A (日本カーバイド工業株式会社) 2000.10.10 特許請求の範囲 【0083】 - 【0093】 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.12.2004

国際調査報告の発送日

11.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-216320 A (新王子製紙株式会社) 1995. 08. 15 特許請求の範囲 【0022】 - 【0039】 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 11-513712 A (ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー) 1999. 11. 24 特許請求の範囲 & AU 7262796 A & WO 97013819 A1 & CA 2232830 A	1-3
Y	JP 60-29158 U (山陽国策パルプ株式会社) 1985. 02. 27 実用新案登録請求の範囲 第3図 (ファミリーなし)	1-3
	-	